

Beitrag zur Kenntnis der Formazyklkomplexe

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS RUDOLF VON TOBEL

aus Zürich

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beitrag zur Kenntnis der Formazyllkomplexe

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS RUDOLF VON TOBEL

aus Zürich

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger
und Dr. H. Erlenmeyer.

Basel, den 1. Juli 1952.

Prof. Dr. W. Kuhn.
Dekan.

Herrn *Hans Rudolf von Tobel* wurde von der Philosophisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt,
diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1952 genehmigten
Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche
Arbeit mit dem Titel

Beitrag zur Kenntnis der Formazyllkomplexe

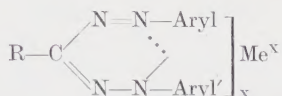
kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



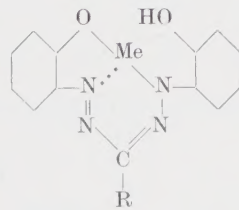
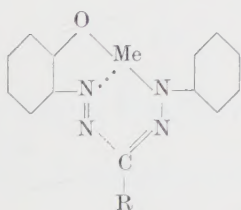
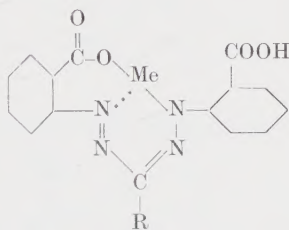
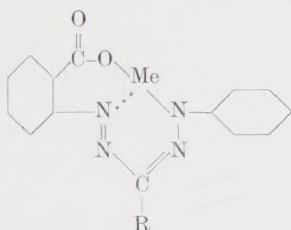
Theoretischer Teil.

In einer Publikation von *L. Hunter* und *C. B. Roberts*¹⁾ wurden im Jahre 1941 Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe von Formazylverbindungen beschrieben, denen diese Autoren folgende Konstitution zuschreiben:



Das Metallatom ist hier in einen einfachen Sechsering eingebaut.

Zu dieser Zeit waren schon von *R. Wizinger* und *V. Biro*²⁾ Versuche im Gange, Formazylkomplexe darzustellen, bei denen das Metallatom in kondensierte Ringsysteme eingebaut ist. Dies wurde erreicht durch Darstellung von Formazylverbindungen, die in den Arylresten in *o*-Stellung komplexbildende Substituenten (OH bzw. COOH) enthalten. *Biro* untersuchte die Cu- und Ni-Komplexe folgender Typen:



Diese bicyclischen Komplexe sind tieffarbige, sehr beständige Körper.

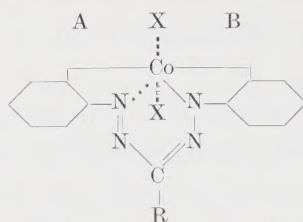
In vorliegender Arbeit sollen nun Kobaltkomplexe von Formazylverbindungen untersucht werden, die in *o*- und *o'*-Stellung komplexbildende Substituenten enthalten (OH- oder COOH-Gruppen).

Es ist bekannt, dass in vielen organischen Komplexen das Kobalt in dreiwertigem Zustand ist und dass es dabei ausschliesslich die Koor-

¹⁾ Soc. 1941, 823—826.

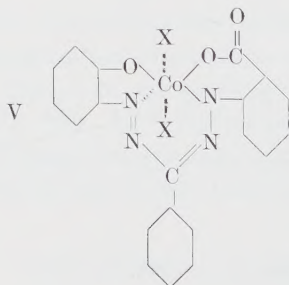
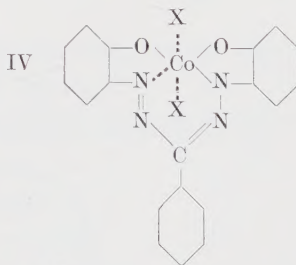
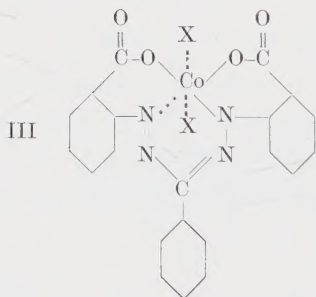
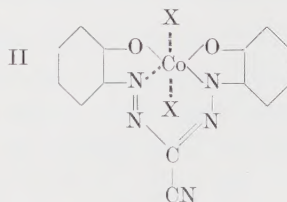
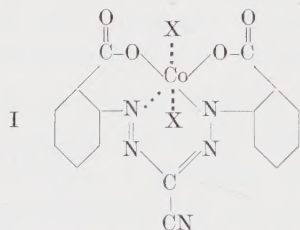
²⁾ Diss. *V. Biro*, Zürich 1945; Helv. 1949, 901—912.

dinationszahl 6 betätigt. Wie es sich nun zeigt, ist dies auch hier der Fall, und wir kommen zu Komplexen folgender Konstitution:

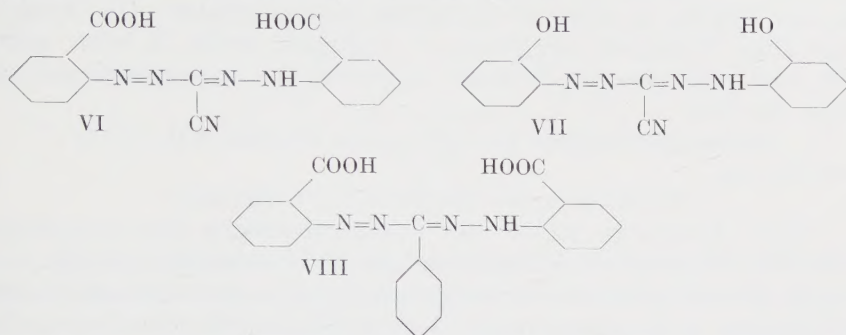


wobei A und B eine $-\text{O}-$ oder eine $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ Brücke und X zwei andere Liganden (z. B. H_2O , NH_3 , Pyridin u. a.) bedeuten.

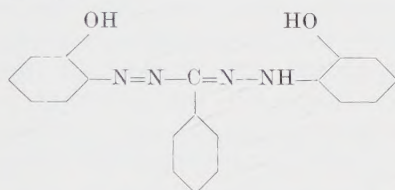
Es entstehen also tricyclische Komplexe, in denen das Metallatom in drei o-kondensierte Ringsysteme eingebaut ist, die sich durch tiefe Farbe und ausserordentliche Beständigkeit auszeichnen. Dies soll hier an folgenden Beispielen gezeigt werden:



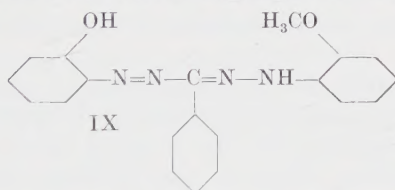
Die Darstellung der Grundkörper bot weiter keine Schwierigkeiten: Cyanformazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure, 2,2'-Dioxycyanformazyl und Formazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure



wurden nach den Vorschriften von *V. Biro* erhalten. Für den Kobaltkomplex des 2,2'-Dioxyformazylbenzols wurde nicht vom entsprechenden Grundkörper:

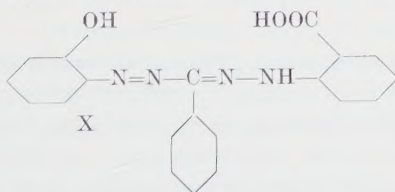


ausgegangen, sondern vom besser zugänglichen Monomethyläther



welcher bei der Komplexbildung in Pyridin ohne weiteres entmethyliert wird.

2-Oxy-2'-carboxyformazylbenzol



wurde in guter Ausbeute durch Kuppeln von diazotiertem o-Aminophenol mit Benzaldehydphenylhydrazon-2-carbonsäure erhalten.

Der Kobaltkomplex der Cyanformazyl-2,2'-dicarbonsäure (VI) wurde einerseits in wässriger-ammoniakalischer Lösung und anderer-

seits in Pyridin dargestellt. Ersterer ist grün und kann aus Eisessig durch vorsichtiges Umfällen mit Ammoniak gereinigt und kristallin erhalten werden, während der zweite, welcher etwas bläulich grün ist, aus Pyridin in schönen Kristallen auskristallisiert. Die Analyse zeigt, dass Komplexe der Formel I vorliegen, wobei X beim ersten NH_3 und beim zweiten Pyridin bedeutet. Die Absorptionsmaxima liegen für den

Ammoniakkomplex bei $625 \text{ m}\mu$ (in Alkohol- NH_3 10:1)
und für den

Pyridinkomplex bei $650 \text{ m}\mu$ (in Pyridin).

Diese Komplexe zeigen eine ausserordentliche Säurebeständigkeit. Eine Lösung in Eisessig kann ohne Veränderung gekocht werden. In konzentrierter Schwefelsäure kann ohne Veränderung bis auf 100° erhitzt werden; erst beim Weitererhitzen tritt Zersetzung ein. Gegen 20-proz. Schwefelsäure sind sie auch beim Kochen beständig. Beim Kochen mit 15-proz. Natronlauge wird die Farbe etwas gelbstichiger.

Dieser tricyclische Komplex weist also eine weit grössere Säurebeständigkeit auf als die von *Biro* beschriebenen bicyclischen Komplexe.

Genau auf die gleiche Art wurden aus dem 2,2'-Dioxycyanformazyl 2 Komplexe dargestellt und gereinigt.

1. Formel II ($\text{X} = \text{NH}_3$) Lösungsfarbe blau $\lambda_{\text{max}} 630 \text{ m}\mu$

2. Formel II ($\text{X} = \text{Pyridin}$) Lösungsfarbe grünstichig blau $\lambda_{\text{max}} 660 \text{ m}\mu$

Auch hier ist die Säurebeständigkeit ausserordentlich gross. Kochende Essigsäure und konzentrierte Schwefelsäure bei 100° verändern den Komplex nicht, dagegen wird er beim Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure aufgespalten.

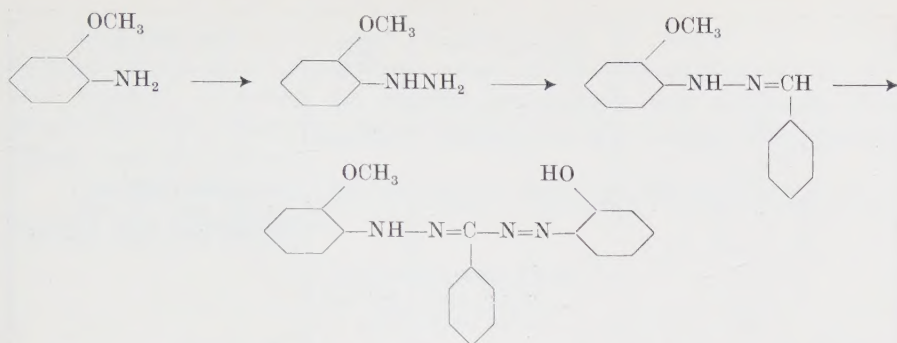
Der Kobaltkomplex der Formazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure wurde in wässrig-ammoniakalischer Lösung dargestellt und gleich gereinigt wie die vorangehenden. Die Analyse zeigt, dass er die Formel III ($\text{X} = \text{NH}_3$) besitzt. Wird er aus heissem Pyridin mit heissem Wasser ausgefällt, so zeigt die Analyse, dass die beiden freien Koordinationsstellen mit je einem Molekül Wasser und Pyridin besetzt sind. Von diesem Komplex wurde das Spektrum nach einstündigem Erhitzen in Pyridin aufgenommen, wodurch wahrscheinlich beide Koordinationsstellen mit Pyridin besetzt werden.

Ammoniakkomplex: $\lambda_{\text{max}} 685 \text{ m}\mu$ (in Alkohol- NH_3 10:1)

Pyridinkomplex: $\lambda_{\text{max}} 697 \text{ m}\mu$ (in Pyridin)

Gegen kochenden Eisessig ist dieser Komplex beständig. Ebenso gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure; erwärmt man aber diese tiefblaue Lösung, so tritt Zersetzung ein. 10-proz. Schwefelsäure spaltet den Komplex in der Hitze auf.

Um den Kobaltkomplex des 2,2'-Dioxyformazylbenzols darzustellen, wurde, wie schon erwähnt, das 2-Oxy-2'-methoxyformazylbenzol auf übliche Weise dargestellt:



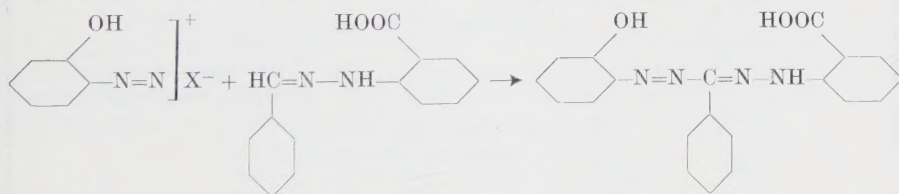
Dieses wird bei der Komplexbildung in Pyridin entmethyliert. Man bekommt einen tiefgrünen Komplex, welcher aus Pyridin in schönen Nadeln kristallisiert. Die Analyse zeigt, dass es sich um den Komplex der Formel IV (X=Pyridin) handelt.

$$\lambda_{\max} 690 \text{ m}\mu.$$

Wird er mehrere Male aus ammoniakhaltigem Alkohol umkristallisiert, wobei man ihn in schönen feinen Nadelchen erhält, so wird die Lösungsfarbe blaugrün, und man erhält $\lambda_{\max} 670 \text{ m}\mu$. Die beiden Pyridinmoleküle sind wahrscheinlich durch NH_3 ersetzt worden (Formel IV, X = NH_3).

Die grüne Lösung in Eisessig wird beim Erhitzen rot und beim Abkühlen wieder grün. Ob der Komplex dabei aufgespalten wird, konnte nicht entschieden werden. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe. Beim Erwärmen oder beim Eingiessen in Wasser tritt Zersetzung ein. Ebenso wird der Komplex beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Um noch einen unsymmetrischen Komplex zu untersuchen, wurde noch das 2-Oxy-2'-carboxyformazybenzol dargestellt:

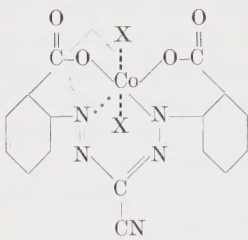
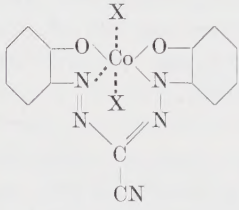
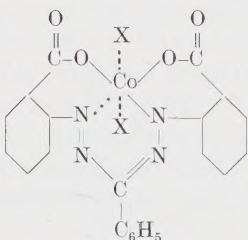
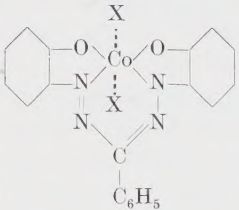
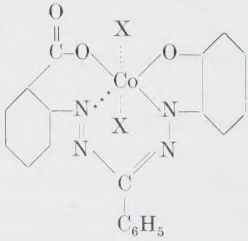


Auch dieser Komplex kann in Pyridin oder wässrig-ammoniakalischer Lösung dargestellt werden. Gereinigt und analysiert wurde der Pyridinkomplex, und es zeigt sich, dass er der Formel V (X = Pyridin) entspricht.

$$\lambda_{\max} \text{ für Ammoniakkomplex } 665 \text{ m}\mu \text{ (in Alkohol-NH}_3 \text{ 10:1)}$$

$$\lambda_{\max} \text{ für Pyridinkomplex } 677 \text{ m}\mu \text{ (in Pyridin)}$$

Dieser Komplex ist gegen kochenden Eisessig und gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure beständig. Verdünnte Schwefelsäure spaltet ihn in der Hitze auf. Zur Übersicht diene folgende Tabelle:

	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$	Beständig gegen
	X = NH ₃ grün	625 m μ	siedenden Eisessig H ₂ SO ₄ konz. bis 100° H ₂ SO ₄ 20% beim Kochen
	X = Py blau- stichig grün	650 m μ	
	X = NH ₃ blau	630 m μ	siedenden Eisessig H ₂ SO ₄ konz. bis 100°
	X = Py grün- stichig blau	660 m μ	
	X = NH ₃ grün	685 m μ	siedenden Eisessig H ₂ SO ₄ konz. in der Kälte
	X = Py olivgrün	697 m μ	
	X = NH ₃ blaugrün	670 m μ	Eisessig in der Kälte H ₂ SO ₄ konz. in der Kälte
	X = Py blau- stichig grün	690 m μ	
	X = NH ₃ grün- stichig blau	665 m μ	siedenden Eisessig H ₂ SO ₄ konz. in der Kälte
	X = Py stumpf grün	677 m μ	

Es zeigt sich aus dieser Tabelle, dass der Ersatz der $-\text{CN}$ -Gruppe durch die C_6H_5 -Gruppe einen deutlichen bathochromen Effekt bewirkt, während die Säurebeständigkeit eher abnimmt. Der Ersatz der NH_3 -Moleküle durch Pyridin bewirkt einen bathochromen Effekt von 12–30 $\text{m}\mu$.

Die Komplexe mit Sechseringen sind säurebeständiger als diejenigen mit Fünferingen.

Experimenteller Teil.

GRUNDKÖRPER

1. *Cyanformazyl-2,2'-dicarbonsäure*: nach Diss. V. Biro, Zürich 1945; Helv. XXXII, 911 (1949).

2. *2,2'-Dioxycyanformazyl*: nach Diss. V. Biro, Zürich 1945.

3. *Formazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure*: nach Diss. V. Biro, Zürich 1945; Helv. XXXII, 910 (1949).

4. 2-Oxy-2'-methoxyformazylbenzol.

9,5 g 2-Methoxyphenylhydrazin (Blaikie und Perkin, B. 42, 4609) werden in wenig Alkohol gelöst und mit 7,3 g Benzaldehyd versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit. Man saugt ab und kristallisiert das Benzal-2-methoxyphenylhydrazon aus Alkohol um. Feine, weisse Kriställchen. Smp. 87° . Ausbeute 13,6 g = 88%. 5 g davon werden in einer Lösung von 7 g NaOH in 200 cm^3 Alkohol gelöst. Andererseits werden 4,8 g 2-Aminophenol in 50 cm^3 Wasser und 7 cm^3 HCl mit 3,3 g NaNO_2 in wenig Wasser bei 0° diazotiert und bei dieser Temperatur zur Hydrazonlösung gegossen. Das Gemisch wird rotviolett. Nach 4 Std. wird filtriert, mit Eisessig angesäuert und mit Wasser gefällt. Aus Alkohol metallisch glänzende braune Nadeln. Smp. 168° . Ausbeute: 5,4 g = 71%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	Ber. C 69,30%	H 5,24%
	Gef. „ 69,05%	„ 5,18%

5. 2-Oxy-2'-carboxyformazylbenzol.

2,5 g Benzal-phenylhydrazon-2-carbonsäure¹⁾ werden in 250 cm^3 20-proz. NaOH gelöst.

Andererseits werden 1,2 g 2-Aminophenol in 20 cm^3 Wasser und 7,5 cm^3 HCl mit 0,8 g NaNO_2 in wenig Wasser bei 0° diazotiert und bei dieser Temperatur zur Hydrazonlösung gegossen. Nach 4 Std. wird filtriert, mit Eisessig angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Aus Benzol dunkelbraune, metallisch glänzende Kristalle. Smp. 171° unter Zers. Ausbeute 3,5 g = 93%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$	Ber. C 66,64%	H 4,48%
	Gef. „ 66,42%	„ 4,51%

KOMPLEXE

6. Kobaltkomplex der Cyanformazyl-2,2'-dicarbonsäure.

a) Ammoniakkomplex.

1 g Grundsubstanz wird in 30 cm^3 Wasser + 30 cm^3 NH_3 mit 0,8 g Co-acetat eine Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird grün, und der Komplex scheidet sich als grüner Niederschlag aus. Absaugen, in warmem Eisessig lösen und vorsichtig mit Ammoniak ausfällen. Nach 5maligem Umfällen im Hochvakuum trocknen. Schwarzes, kristallines Pulver mit violettlichem Glanz. Lösungsfarbe: grün, λ_{max} 625 $\text{m}\mu$ in Alkohol-Ammoniak 10:1.

¹⁾ Diss. H. Herzog, Basel 1952.

Löslich in Pyridin, Eisessig, Dioxan; wenig löslich in Wasser, Alkohol. Gegen Eisessig beim Kochen beständig. In H_2SO_4 tiefblaue Lösung, welche auf 100° erhitzt werden kann, ohne dass sich der Komplex zersetzt. Beim Eingießen in Wasser fällt er unverändert aus. H_2SO_4 konz. und H_2SO_4 40% zersetzen den Komplex beim Kochen. Gegen H_2SO_4 20% beständig.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_4\text{Co} \cdot 2 \text{NH}_3$	Ber. C 44,95%	H 3,31%	N 22,96%
	Gef. „ 44,73%	„ 3,43%	„ 22,69%

b) Pyridinkomplex.

3 g Grundsubstanz werden mit 2,2 g Kobaltacetat in 25 cm³ Pyridin eine Stunde gekocht. Die tiefgrüne Lösung wird nach dem Erkalten filtriert. Schwarzes, kristallines Pulver. Aus Pyridin umkristallisieren und im Vakuum bei 100° trocknen.

Lösungsfarbe: blautichig grün, λ_{max} 650 m μ in Pyridin.

Übriges Verhalten wie bei 6a).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_4\text{Co} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Ber. C 56,62%	H 3,29%
	Gef. „ 56,38%	„ 3,16%

7. Kobaltkomplex des 2,2'-Dioxycyanformazyls.

a) Ammoniakkomplex.

Darstellung und Reinigung wie bei 6a). Kristallines, schwarzes Pulver mit violettlichem Glanz.

Lösungsfarbe: blau, λ_{max} 630 m μ in Alkohol-Ammoniak 10:1.

Übriges Verhalten wie bei 6a), mit dem Unterschied, dass dieser Komplex von 10-proz. H_2SO_4 beim Kochen aufgespalten wird.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_5\text{Co} \cdot 2 \text{NH}_3$	Ber. C 45,29%	H 3,80%	N 26,41%	Co 15,88%
	Gef. „ 45,86%	„ 3,86%	„ 26,99%	„ 15,44%

b) Pyridinkomplex.

Darstellung und Reinigung wie bei 6b). Schwarzes, kristallines Pulver.

Lösungsfarbe: grünstichig blau, λ_{max} 660 m μ in Pyridin.

Übriges Verhalten wie bei 7a).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_5\text{Co} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Ber. C 58,17%	H 3,66%	Co 11,90%
	Gef. „ 58,18%	„ 4,15%	„ 11,81%

8. Kobaltkomplex der Formazylbenzol-2,2'-dicarbonsäure.

a) Ammoniakkomplex.

Darstellung und Reinigung wie bei 6a). Dunkelgrünes, amorphes Pulver.

Lösungsfarbe: grün, λ_{max} 685 m μ in Alkohol-Ammoniak 10:1.

Löslich in Pyridin, Dioxan, Eisessig; wenig löslich in Wasser, Alkohol. Gegen Eisessig beim Kochen beständig. H_2SO_4 löst mit tiefblauer Farbe. Beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Mit 10-proz. H_2SO_4 tritt beim Kochen Zersetzung ein.

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Co} \cdot 2 \text{NH}_3$	Ber. C 52,70%	H 4,01%	Co 12,33%
	Gef. „ 52,79%	„ 4,23%	„ 12,53%

b) Pyridinkomplex.

Durch mehrmaliges Umfällen des Ammoniakkomplexes aus heissem Pyridin mit heissem Wasser erhält man grüne Kriställchen. Es handelt sich um einen Pyridin-Aquo-Komplex. Lösungsfarbe: olivgrün, λ_{max} 697 m μ (nach einstündigem Erhitzen in Pyridin).

Übriges Verhalten wie bei 8a).

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{Co} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 57,66%	H 3,73%	N 12,94%
	Gef. „ 57,76%	„ 3,65%	„ 12,95%

9. Kobaltkomplex des 2,2'-Dioxyformazylobenzols.

a) Pyridinkomplex.

Aus 2-Oxy-2'-methoxy-formazylobenzol wie bei 6b). Schwarze Nadeln.

Lösungsfarbe: blautichig grün, $\lambda_{\max}$ 690 m μ in Pyridin.

Löslich in Pyridin, Dioxan, Eisessig, Alkohol. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen rot und beim Abkühlen wieder grün. H₂SO₄ konz. löst mit rotvioletter Farbe. Beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Ebenso beim Erwärmen mit 10-proz. H₂SO₄.

C ₁₉ H ₁₃ O ₂ N ₄ Co · 2 C ₅ H ₅ N	Ber. C 63,72%	H 4,25%	N 15,39%	Co 10,79%
	Gef. „ 63,91%	„ 4,39%	„ 15,65%	„ 10,70%

b) Ammoniakkomplex.

Kann gewonnen werden durch mehrmaliges Umkristallisieren des Pyridinkomplexes aus ammoniakhaltigem Alkohol. Feine, schwarze Nadelchen.

Lösungsfarbe: blaugrün, $\lambda_{\max}$ 670 m μ in Alkohol-Ammoniak 10:1.

Übriges Verhalten wie bei 9a).

10. Kobaltkomplex des 2-Oxy-2'-carboxyformazylobenzols.

a) Pyridinkomplex.

Darstellung wie bei 6a). Reinigung durch Umfällen aus Pyridin mit Wasser. Blauschwarzes, feinkristallines Pulver.

Lösungsfarbe: stumpf grün, $\lambda_{\max}$ 677 m μ in Pyridin.

Löslich in Pyridin, Eisessig, Dioxan, Alkohol. Gegen Eisessig beim Kochen beständig. H₂SO₄ konz. löst mit tiefblauer Farbe. Beim Erwärmen Zersetzung. 5-proz. alkoholische Schwefelsäure spaltet den Komplex in der Hitze auf.

C ₂₀ H ₁₃ O ₃ N ₄ Co · 2 C ₅ H ₅ N	Ber. C 62,69%	H 4,04%	N 14,64%
	Gef. „ 61,93%	„ 4,30%	„ 14,30%

b) Ammoniakkomplex.

Es wurde nur eine kleine Probe in wässrig-ammoniakalischer Lösung zur Aufnahme des Spektrums gemacht.

Lösungsfarbe: grünstichig blau, $\lambda_{\max}$ 665 m μ in Alkohol-Ammoniak 10:1¹⁾.

¹⁾ Da uns bis zum Abschluss der ungekürzten Fassung kein *Beckman*-Spektrophotometer, sondern nur ein Handspektrograph zur Verfügung stand, sind dort die Absorptionsmaxima nur annäherungsweise angegeben. Es ergeben sich aber keine wesentlichen Änderungen.

Curriculum vitae.

Ich, *Hans Rudolf von Tobel*, wurde geboren am 12. November 1922 in Zürich als Sohn des Gustav von Tobel und der Elisabeth von Tobel, geb. Schenk. Heimatberechtigt in Zürich.

Nach 6 Jahren Primarschule in Zürich besuchte ich das Kantonale Gymnasium und anschliessend die Kantonale Handelsschule in Zürich. Ab 1939 besuchte ich das Privatinstitut Prof. Tschulok in Zürich, wo ich im Frühjahr 1941 die Maturität bestand. Ich immatrikulierte mich an der Universität Zürich, wo ich dem Studium der Chemie bis 1947 oblag. Dort legte ich auch das Examen in den Nebenfächern Mineralogie und Physik ab. Seit 1947 bin ich als Assistent bei Herrn Prof. Dr. R. Wizinger tätig. Im Sommer 1950 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um hier mein Studium abzuschliessen.

